

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-11099

(43) 公開日 平成7年(1995)1月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 55/02	L M E			
25/12	L D Y			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-178481

(22) 出願日 平成5年(1993)6月28日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 山本 美穂子

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 小寺 秀章

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 笠原 秀夫

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 野崎 誠也

(54) 【発明の名称】 塗装性、メッキ性に優れた樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 塗装後の塗膜の外観、鮮映性、密着性、多層塗り密着性、耐水性、耐薬品性、メッキ性、ヒートサイクル性の全てに優れた熱可塑性樹脂組成物。

【構成】 ゴム質重合体に、芳香族ビニル化合物とシアニ化ビニル化合物及び必要によりそれらと共重合し得る単量体を共重合したグラフト共重合体 (A) 及び芳香族ビニル化合物とシアニ化ビニル化合物、必要により両化合物と共重合し得る単量体を共重合した共重合体 (B) からなる樹脂組成物において、グラフト鎖のVCNが2.5～4.5重量%であり、且つ遊離共重合体のVCNが2.0～2.8重量%である成分の割合が特定範囲内にあり、且つVCNが3.2～4.5重量%である成分の割合が特定範囲内にある熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム質重合体に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物、及び必要により50重量%までの量のそれらと共重合し得る単量体を共重合して得られるグラフト共重合体と遊離共重合体からなるグラフト共重合体組成物（A）、並びに芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物、及び必要により50重量%までの量の該芳香族ビニル化合物又はシアン化ビニル化合物と共重合し得る単量体を共重合して得られる共重合体（B）からなる熱可塑性樹脂組成物において、ゴム質重合体に共重合しているグラフト鎖中のシアン化ビニル化合物の含有率（VCN）が25～45重量%であり、且つゴム質重合体にグラフトしていない遊離共重合体において、シアン化ビニル化合物の含有率（VCN）20～28重量%である成分（F1）の割合が図1中の点A B C D E Fに囲まれる斜線部の範囲内にあり、且つシアン化ビニル化合物の含有率（VCN）32～45重量%である成分（F2）の割合が図2中の点G H I J K Lに囲まれる斜線部の範囲内にあることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 ゴム質重合体に共重合しているグラフト鎖中のシアン化ビニル化合物の含有率（VCN）が25～45重量%のグラフト共重合体が、それぞれのグラフト鎖中の該VCNが20～50重量%であるグラフト共重合体を二種以上配合して得たグラフト共重合体である請求項1に記載された熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、塗装性及びメッキ性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ゴム質重合体にシアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物をグラフト共重合してなる樹脂組成物はアクリロニトリル・ブタジエン・スチレン樹脂として知られており（以下ABS樹脂と記す）、機械的特性に優れ、また良好な成形加工性を有することから広範囲な分野において利用されている。特に、自動車分野では軽量化によるメリットから、内装のみならず外装部品としても用いられており、この場合、耐候性の付与あるいは意匠上の理由から塗装、メッキを施すことが多い。

【0003】一般に、ABS樹脂中のシアン化ビニル化合物の含有量を増加させることにより、耐薬品性が向上することが知られており、これまでに、ABS樹脂中のその割合を検討することによって塗装性を改良する方法がいくつか報告されている。例えば特公昭60-28311号公報では、側鎖部分を構成しているシアン化ビニル化合物の含有率が32～37重量部であるグラフト共重合体とシアン化ビニル化合物の含有率20～37重量部の共重合体を混合し、全遊離共重合体中のシアン化ビニル化合物の含有率を22～35%にする方法が開示

されている。しかし、この方法では塗装後の塗膜との密着性、特に水中浸後の密着性（以下、耐水性と記す）が不十分であった。

【0004】また、塗装不良が生じた場合、不良箇所をサンディックするなどして再度塗装ラインに通し、重ね塗りを施すことがなされているが、この時、一度塗りと同様の乾燥条件では、塗膜密着性（以下多層塗り密着性と記す）は著しく低下してしまうという問題点がある。また、メッキ時においては、エッチング不足によるメッキ膜との密着不良や、ヒートサイクル試験において膨れ、割れが発生してしまうという問題点もあった。

【0005】一方、特公昭60-28312号公報では、側鎖部分を構成しているシアン化ビニル化合物の含有率が20～32重量部のグラフト共重合体と、シアン化ビニル化合物の含有率が20～37重量部の共重合体を混合し、全遊離共重合体中のシアン化ビニル化合物の含有率を28～33重量部に設定する方法を開示している。しかし、この方法も塗装後の鮮映性が不十分であり、またメッキ時においては、オーバーエッチングによるメッキ膜との密着不良や、ヒートサイクル試験における膨れ、割れの発生等の障害があるという問題点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、上記の従来の技術では塗装後の塗膜の外観、鮮映性、密着性、多層塗り密着性、耐水性、耐薬品性、メッキ性及びヒートサイクル性の全特性を満足させることは出来なかった。本発明は、グラフト共重合体組成物における遊離共重合体のシアン化ビニル化合物の含有率と分布状態、及びゴム質重合体に共重合しているグラフト鎖中のシアン化ビニル化合物の含有率を規定することにより、塗装後の塗膜の外観、鮮映性を低下させることなく、塗膜との密着性、耐水性、耐薬品性、多層塗り密着性、メッキ性、及びヒートサイクル性全てに優れた樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、遊離共重合体中のシアン化ビニル化合物の含有率とその成分の割合、及びゴム質重合体に共重合しているグラフト鎖中のシアン化ビニル化合物の含有率を規定することにより、塗装後の塗膜の鮮映性、密着性、多層塗り密着性、耐水性、耐薬品性、メッキ性、及びヒートサイクル性に優れた樹脂組成物が得られることを見出し本発明に至った。

【0008】すなわち、ゴム質重合体に、芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物、さらに上記と共重合し得る単量体0～50重量%を共重合して得られるグラフト共重合体組成物（A）及び芳香族ビニル化合物とシアン化ビニル化合物、さらに該芳香族ビニル化合物又はシアン化ビニル化合物と共重合し得る単量体0～50重量

%を共重合して得られる共重合体組成物(B)からなる樹脂組成物において、ゴム質重合体に共重合しているグラフト鎖中のシアン化ビニル化合物の含有率の平均が25~45重量%であり、且つゴム質重合体にグラフトしていない遊離共重合体において、シアン化ビニル化合物の含有率20~28重量%である成分(F1)の割合が図1中の点A B C D E Fに囲まれる斜線部の範囲内にあり、且つシアン化ビニル化合物の含有率32~45重量%である成分(F2)の割合が図2中の点G H I J K Lに囲まれる斜線部の範囲内にあることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0009】本発明に用いるゴム質重合体には、ジェン系ゴムとしてポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン等のジェン系ゴム、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸エステル重合体等のアクリル系ゴム、水添ポリブタジエン、エチレン-プロピレン共重合ゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム等の飽和型ゴム等を用いることが出来る。

【0010】芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロル化スチレン、ブロム化スチレン等のハロゲン化スチレン、ビニルトルエン、ジメチルスチレン等のアルキル化スチレン、ビニルナフタレン等が挙げられるが、これらの中で好ましい単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレンである。シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0011】共重合し得る単量体としては、フェニルマレイミド、無水マレイン酸、メタクリル酸及び、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル、例としては、炭素数1~10のアルキル基をもつアルキル(メタ)アクリレート、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好ましい。

【0012】遊離共重合体とは、樹脂組成物においてゴム質重合体にグラフトしていない共重合体成分を表し、グラフト鎖とはゴム質重合体にグラフトしている共重合体成分を表す。また、遊離共重合体及びグラフト鎖のシアン化ビニル化合物の割合を表すVCNとは次式で定義される値をいう。

$$VCN = (\text{シアン化ビニル化合物の占める重量}) /$$

$$[(\text{シアン化ビニル化合物} + \text{芳香族ビニル化合物} + \text{他の$$

単量体)の占める重量] $\times 100$

【0013】グラフト共重合体(A)において、ゴム質重合体の占める割合は、5~60重量%、好ましくは10~50重量%、芳香族ビニル化合物の占める割合は、10~75重量%、好ましくは11~71重量%、シアン化ビニル化合物の占める割合は、4~47重量%、好ましくは9~44重量%である。

【0014】共重合体(B)において、芳香族ビニル化合物の占める割合は、27~80重量%、好ましくは38~78重量%、さらに好ましくは44~78重量%、シアン化ビニル化合物の占める割合は、10~45重量%、好ましくは14~45重量%、さらに好ましくは16~45重量%である。

【0015】グラフト鎖のVCNが所定の範囲内に入るように、重合時、一定のモノマー配合比で重合する方法、二種以上の異なったVCNを持つグラフト共重合体をブレンドする方法、単量体の割合を段階的に変化させるか、あるいは逐次変化させることにより行う方法、あるいはこれらを組み合わせて行う方法がある。

【0016】グラフト鎖のVCNは25~45、好ましくは26~43、さらに好ましくは27~40である。グラフト鎖のVCNにおいて、これが25未満であると、十分な鮮映性が得られず、またメッキ時には、オーバーエッチングによりピール強度、ヒートサイクル性が低下してしまい、45を越えると、塗膜との密着性、特に、多層塗り密着性が劣ったものとなり、メッキ時には、十分なエッチングが行われないため、十分なピール強度、ヒートサイクル性が得られない。

【0017】また、二種以上の異なったVCNを持つグラフト共重合体をブレンドする場合、各グラフト共重合体のVCNは20~50、好ましくは23~47、さらに好ましくは24~46である。

【0018】遊離共重合体において、VCN20~28である遊離共重合体(F1)と、VCN32~45である遊離共重合体(F2)が組み合わせて用いられる。

(F1)成分において、VCNが20未満になると、塗装後の鮮映性が得られず、また、メッキ時にはオーバーエッチングとなってピール強度が低下してしまい、28を越えると十分な塗装密着性が得られない。(F2)成分においては、VCN32未満であると十分な鮮映性が得られず、45を越えると密着性が低下してしまい、メッキ時には、充分エッチングが行われないため、ピール強度、ヒートサイクル性が損なわれてしまう。

【0019】図1においては、F1成分の割合(%)をY軸、グラフト鎖中のシアン化ビニル化合物の含有率(重量%)をX軸にとると、斜線の範囲の各頂点の座標(X, Y)は、A(31, 100)、B(25, 40)、C(25, 0)、D(45, 100)、E(45, 60)、F(36, 100)である。

【0020】図2において、F2成分の割合(%)をY

軸、グラフト軸中のシアン化ビニル化合物の含有率(重量%)をX軸にとると、斜線の範囲の各頂点の座標(X, Y)は、G(25, 100)、H(25, 60)、I(31, 0)、J(36, 0)、K(45, 40)、L(45, 90)である。

【0021】図1及び図2中に示した(1)、(2)の領域は、VCNの高い成分が少なく、一方でVCNの低い成分が多すぎるため、塗装後充分な鮮映性が得られず、またメッキ時にはオーバーエッチングとなり、ピール強度、ヒートサイクル性が低下してしまう。

【0022】又、(3)の領域は、VCNの低い成分が少なく、一方でVCNの高い成分が多すぎるため、塗膜との密着性が低く、メッキ時には、充分にエッチングされないため、ピール強度、ヒートサイクル性が劣ったものとなる。

【0023】例えば、グラフト鎖のVCNが29である場合、(F1)成分の割合は、2~80%、好ましくは10~70%、さらに好ましくは15~50%である。この時、(F2)成分の割合は、20~98%、好ましくは30~90%、さらに好ましくは50~85%である。(F1)成分が80%を越えると、あるいは(F2)成分が20%未満であると塗膜の充分な鮮映性が得られず、またメッキにおいてはオーバーエッチングとなり、ピール強度、ヒートサイクル性が損なわれてしまう。

【0024】グラフト鎖のVCNが33である場合、(F1)成分の割合は、5~100%、好ましくは10~90%、さらに好ましくは15~85%である。この時、(F2)成分の割合は、0~95%、好ましくは10~90%、さらに好ましくは15~85%である。

(F1)成分が5%未満であると、あるいは(F2)成分が95%を越えると、塗膜との充分な密着性が得られず、また、エッチングが不充分であるため、ピール強度、ヒートサイクル性の劣ったものとなる。

【0025】グラフト鎖のVCNが40である場合、(F1)成分の割合は、7~82%、好ましくは10~75%、さらに好ましくは20~70%である。この時、(F2)成分の割合は、18~93%、好ましくは25~90%、さらに好ましくは30~80%である。

(F1)成分が7%未満であると、あるいは(F2)成分が93%を越えると、塗膜との充分な密着性、特に多層塗り密着性が得られず、またメッキにおいては、エッチングが不充分であるため、ピール強度、ヒートサイクル性の劣ったものとなる。(F1)成分が82%を越えると、あるいは(F2)成分が18%未満であると、塗装後の鮮映性が低下してしまい、メッキ時には、オーバーエッチングとなり、充分なピール強度、ヒートサイクル性が得られない。

【0026】遊離共重合体におけるVCNとその割合は、グラフト共重合体の重合時に行う方法、共重合体の

重合時に行う方法、グラフト共重合体と共重合体をブレンドする方法、あるいはこれらを組み合わせる方法等が挙げられる。例えば、グラフト共重合体重合時において、遊離共重合体が所定のVCNの割合を持つよう単量体の割合を段階的に変化させるか、あるいは逐次変化させることにより行う方法、共重合体重合時において、反応させる単量体の割合を段階的に変化させるか、あるいは逐次変化させることにより行う方法、二種以上の異なるVCNを持つ共重合体を組み合わせる方法、二種以上の異なるVCNのグラフト共重合体を組み合わせる方法、あるいは、グラフト共重合体と共重合体とにおいて、VCNの異なる組み合わせでブレンドする方法等がある。

【0027】また、遊離共重合体のVCNの分布状態において、複数のピークトップを持つもの、ブロードな分布状態を持つもの、あるいはこれらを組み合わせることにより上記のような範囲にある共重合体を得ることができる。これらの重合体は、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合及びこれらの方法を組み合わせることにより得られる。

【0028】本発明の樹脂組成物には、必要に応じて顔料、染料、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、補強剤、充填剤等各種添加剤をその物性を損なわない程度に配合することが出来る。

【0029】

【実施例】以下に実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何らその範囲を限定されるものではない。

【0030】参考例1 グラフト共重合体(A-1)の製造

ポリブタジエンゴムラテックス(重量平均粒子径0.25 μ m、ゴム固形分45重量%)1000重量部、アルケニルコハク酸カリウム(アルケニル基はC₁₃~C₁₅)2重量部を環冷却器付き重合槽にいれ、気相部を窒素置換しながら70℃に昇温した。アクリロニトリル280重量部、スチレン420重量部、クメンハイドロパーオキシド2部、t-ブチルメルカプタン0.7重量部の混合液、及び脱イオン水500部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート1.0部、硫酸第一鉄0.01部、エチレンジアミンテトラ酢酸ナトリウム0.4部を溶解した液を6時間にわたり連続追添加し、反応させた。この間、重合系の温度を70℃にコントロールし、追添加終了後さらに1時間その状態を維持し、重合を完結させた。得られた共重合体ラテックスを凝集塩析した後、洗浄、脱水、乾燥して、グラフト共重合体の固体粉末を得た。グラフト鎖のVCNは39.9であった。

【0031】参考例2~6 グラフト共重合体(A-2~6)の製造

シアン化ビニル化合物と芳香族ビニル化合物の割合を変えた以外は、グラフト共重合体A-1と同様に製造し、

下記のグラフと共重合体を得た。

グラフト共重合体A-2: グラフト鎖のVCNは32.9であった。

グラフト共重合体A-3: グラフト鎖のVCNは28.0であった。

グラフト共重合体A-4: グラフト鎖のVCNは25.6であった。

グラフト共重合体A-5: グラフト鎖のVCNは20.3であった。

グラフト共重合体A-6: グラフト鎖のVCNは47.5であった。 10

【0032】参考例7 共重合体(B-1)の製造
アクリロニトリル40重量部、スチレン60重量部及び溶媒としてエチルベンゼンを用い、完全混合タイプの重合反応器に上記混合液を連続的にフィードし、重合系の温度を120~130℃にコントロールして重合反応を行った。その後、ポリマーを含む混合液を重合反応器から取り出して未反応モノマーと溶媒を真空下に除去することにより共重合体を得た。そのVCNは窒素分析の結果37.8であった。

【0033】参考例8~10 共重合体(B-2~4)の製造

アクリロニトリル及びスチレンの割合を変えた以外は、共重合体B-1と同様に製造し、下記の共重合体を得た。

共重合体B-2: VCNは窒素分析の結果33.5であった。

共重合体B-3: VCNは窒素分析の結果27.8であった。

共重合体B-4: VCNは窒素分析の結果22.2であった。 30

【0034】参考例11 共重合体(B-5)の製造
アクリロニトリル40重量部、スチレン50重量部、メチルアクリレート10重量部を連続追添した以外は、参考例7と同様に製造した。VCNは窒素分析の結果38.9であった。また、メチルアクリレートの含有量は、IR分析により9.6重量%であった。

【0035】実施例1

グラフト共重合体(A-1)35重量部、共重合体(B-1)5重量部、及び共重合体(B-3)60重量部を配合した後、押出機にて熔融混練し、ペレットとして得た。次いで、該ペレットを用いて物性測定用試験片をシリンダー温度240℃、金型温度45℃にて射出成形機により作製した。

【0036】この試験片を以下の項目につき夫々について記載してある方法で評価した。射出成形機にて50×90×3mmの平板を成形し、次の条件でメッキを施した。

【0037】(1) エッチング

(硫酸(98%)/無水クロム酸=20vol%/リッ 50

トル/400g/リットル)の混合液を68℃とし、試験片を10~20分間浸した後、純水にて洗浄し次の工程処理を行った。

(2) 酸処理

10%塩酸水溶液を23℃とし、1分間浸漬した後、純水にて洗浄し次の工程処理を行った。

【0038】(3) キャタリスト

塩化パラジウム、塩化第一スズ及び塩酸からなる水溶液を20℃とし、二分間浸漬した後、純水にて洗浄し次の工程処理を行った。

(4) アクセレーター

硫酸(10%)水溶液を40℃とし、3分間浸漬した後、純水にて洗浄し次の工程処理を行った。

【0039】(5) 化学ニッケルメッキ

硫酸ニッケル、クエン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、塩化アンモニウム及びアンモニウム水からなる水溶液を40℃とし、8分間浸漬した後、純水にて洗浄し、次の工程処理を行った。

【0040】(6) 電気銅メッキ

20 硫酸銅、硫酸及び光沢剤からなる水溶液を20℃とし、電流密度4A/dm²にて60分間浸漬した後、純水にて洗浄し、80℃にて2時間乾燥した後、充分冷却した。メッキ被膜の厚みは、約40μmであった。

【0041】メッキ性評価項目

(1) ビール強度: メッキ被膜を一定の幅(10mm)に切除した後、試験片から90°の角度で剥離する時の強度を測定した。

(2) ヒートサイクル試験: メッキ成形品を-30℃×1時間→室温×15分間→80℃×1時間→室温×15分間を1サイクルとして8サイクルの試験を行い、メッキ被膜の膨れ、割れの有無を観察した。

○…………膨れ、割れなし。

×…………膨れ、割れあり。

【0042】塗装試験

射出成形機にて50×90×3mmの平板を成形し、下記の条件で塗装した。

塗料: アクリル-エポキシ2液系塗料

(川上塗料製、アクトン500 NH 237P)

アンダーコート(黒)+トップコート(クリアー)

40 (1) 面洗浄: 表面をイソプロパノールを含ませたガーゼで拭く。

(2) スプレー塗装: アンダーコート(膜厚20~25μm)

(3) セッティング: 室温×5分間

(4) スプレー塗装: トップコート(膜厚20~25μm)

(5) セッティング: 室温×10分間

(6) 焼き付け: 75℃×30分間

(7) 冷却: 室温×30分間

二、三度塗りの場合、

(8) 空焼き: 75℃×30分間
 (9) →(2)~(8)の工程を二回もしくは三回繰り返して塗装を行い、試験用サンプルとした。

【0043】塗装性評価項目

(1) 鮮映性: 写像性測定装置 ICM-ID (スガ試験機(株)製)

クシ幅1mm, 反射角45°

評価は、一度塗りアンダーコートのみを試験片で行った。測定値は百分率で示し、最高値を100とし、下記の判定基準で判定した。

○…………鮮映度50%以上。

×…………鮮映度50%未満。

【0044】(2) 密着性: 一度塗りの試験片に、マルチクロスカッターでゲート側、非ゲート側に碁盤目クロスカット(1×1mmのマス目100個)を施した後、セロハンテープ剥離試験を行った。評価は、ゲート側及び非ゲート側での(剥離しないマス目の数)/(碁盤目の数)の平均を求めて行った。

【0045】(3) 多層塗り密着性: 二、三度塗りの試験片に、マルチクロスカッターで、ゲート側、非ゲート側に碁盤目クロスカット(1×1mmのマス目100個)を施した後、セロハンテープ剥離試験を行った。評価は、ゲート側及び非ゲート側での(剥離しないマス目の数)/(碁盤目の数)の平均を求めて行った。

【0046】(4) 耐水性: 一度塗りの試験片を40℃温水中に240時間浸漬後、マルチクロスカッターでゲート側、非ゲート側に碁盤目クロスカット(1×1mmのマス目100個)を施した後、セロハンテープ剥離試験を行った。評価はゲート側及び非ゲート側での(剥離しないマス目の数)/(碁盤目の数)の平均を求めて行った。

【0047】(5) 耐薬品性: 一度塗りの試験片に非イオン系界面活性剤エルマゲンを接触させ、23℃で24時間放置した時のクラックの発生の有無及び塗膜の剥離の有無を観察し、次の判定基準で判定した。

○…………クラック及び剥離のないもの

×…………クラックあるいは剥離のあるもの

以上のメッキ性、塗装性についての評価結果は第3表に示した。尚、樹脂組成物におけるVCN、ゴム質重合体にグラフトしたグラフト鎖のVCN及び遊離共重合体のVCNとその成分の割合は、以下の測定方法により求め、その結果は第2表に示してある。

【0048】Total VCNの測定方法

ABS樹脂のペレットを180℃でコンプレッション成形を行い、厚さ約3μmのフィルムを作成する。そのフィルムをIR透過法により測定し、検量線法により各成分の定量を行った。その時、(シアン化ビニル化合物の占める重量)/(シアン化ビニル化合物+芳香族ビニル化合物+ゴム質重合体を除く他の単量体の占める重量)×100の値をTotal VCNとした。

【0049】グラフト鎖のVCNの測定方法
 ABS樹脂をアセトンに溶解し、その不溶分を乾燥する。これを180℃でコンプレッション成形を行い、厚さ約3μmのフィルムを作成する。そのフィルムをIR透過法により測定し、検量線法により各成分の定量を行った。その時、(シアン化ビニル化合物の占める重量)/(シアン化ビニル化合物+芳香族ビニル化合物+ゴム質重合体を除く他の単量体の占める重量)×100の値をグラフト鎖のVCNとした。

【0050】遊離共重合体のVCNとその成分量

ABS樹脂をアセトンに溶解し、その可溶分を乾燥して遊離共重合体を得た。これをテトラヒドロフランに溶解し、試料とした。あらかじめ窒素分析によってVCNが既知の標準試料を用いて、VCNとリテンションタイム(T_r)の関係を検量線で表しておく。上記試料を高速液体クロマトグラフィーにより分離して、検量線とリテンションタイム(T_r)からVCNを求めた。

【0051】測定条件は以下の通りである。

機器: 高速液体クロマトグラフィー(島津製作所製)

カラム: シリカ系シアノプロピル処理品

展開溶剤: テトラヒドロフラン/n-ヘキサン

検出器: 紫外線(254nm)

尚、(F1)成分量および(F2)の割合(%)は、図3に示すように高速液体クロマトグラフィーによるピークの面積比より計算により求めた。図3中のΔ₂₅₄とは254nmにおける吸光度を表す。

【0052】実施例2~12

グラフト共重合体(A)、共重合体(B)を第1表の割合で配合する以外は、実施例1と同様にして、サンプルを作製、評価した。

【0053】比較例1~9

グラフト共重合体(A)、共重合体(B)を表1の割合で配合する以外は、実施例1と同様にして、サンプルを作製、評価した。

【0054】以上の結果を総合評価として第4に示した。第4表の総合評価から、本発明の樹脂組成物は、メッキ性、ヒートサイクル性、塗装後の鮮映性、密着性、多層塗り密着性、耐水性、耐薬品性の全てに優れていることがわかる。

【0055】

【表1】

第1表 (配合表)

		グラフト共重合体						共重合体				
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
実施例	1	35						5		60		
	2	35						50		15		
	3	35						20		20	25	
	4	25		23							52	
	5	25		23				52				
	6		35						35		30	
	7	13		33							54	
	8	13		33				54				
	9			43				10		47		
	10			43				30			27	
	11		25		10				65			
	12			43						47		10
比較例	1	35						65				
	2	35						60		5		
	3	35									65	
	4	28	7							65		
	5		35					65				
	6			35						65		
	7				35			35			30	
	8					35		65				
	9						35	35			30	

[0056]

[表2]

第 2 表

		total VCN	グラフト鎖の VCN	(F1) (%)	(F2) (%)
実 施 例	1	31.6	39.9	11	21
	2	36.7	39.7	12	80
	3	31.2	39.7	41	46
	4	25.4	33.0	84	15
	5	36.7	33.0	8	91
	6	30.5	32.9	43	39
	7	25.6	31.5	87	6
	8	35.5	31.0	7	84
	9	29.7	28.0	7	36
	10	29.8	28.0	45	45
	11	31.9	27.7	10	71
	12	29.5	28.0	9	40
比 較 例	1	38.9	40.0	0	99
	2	37.8	39.9	3	96
	3	25.7	40.0	83	15
	4	30.4	38.7	39	10
	5	36.8	32.8	1	99
	6	28.7	27.8	8	23
	7	29.8	25.7	48	40
	8	33.9	20.5	15	84
	9	34.7	47.5	39	60

【0057】

【表3】

第3表 メッキ性 塗装性評価

		メッキ性		塗 装 性						
		ピール 強 度	ヒート サイク ル性	塗装 外観	鮮映度 (%)	密着性	多層塗り密着性		耐水性	耐薬 品性
							二度塗り	三度塗り		
実 施 例	1	1. 1	○	○	80	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	2	1. 3	○	○	72	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	3	1. 7	○	○	75	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	4	1. 7	○	○	58	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	5	1. 2	○	○	64	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	6	2. 0	○	○	78	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	7	1. 9	○	○	71	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	8	1. 5	○	○	68	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	9	1. 6	○	○	52	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	10	1. 5	○	○	55	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	11	1. 7	○	○	62	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	12	1. 9	○	○	55	100/100	100/100	100/100	100/100	○
比 較 例	1	0. 7	×	○	77	90/100	0/100	50/100	25/100	○
	2	0. 8	×	○	70	95/100	0/100	50/100	60/100	○
	3	0. 8	×	×	31	100/100	100/100	100/100	100/100	×
	4	0. 9	×	○	35	100/100	100/100	100/100	100/100	○
	5	1. 0	×	○	66	95/100	50/100	100/100	90/100	○
	6	0. 9	×	×	16	100/100	100/100	100/100	100/100	×
	7	0. 7	×	×	20	100/100	100/100	100/100	100/100	×
	8	0. 5	×	×	11	100/100	100/100	100/100	100/100	×
	9	0. 7	×	×	9	100/100	90/100	100/100	90/100	×

【0058】(注)上記表中において、
 塗装外観：○……フローマーク、吸い込みなし
 ×……フローマーク、吸い込みあり
 ヒートサイクル性：○……膨れ、割れなし
 ×……膨れ、割れあり

*耐薬品性：○……塗膜のクラック、ハガレなし
 ×……塗膜のクラック、ハガレあり

【0059】

【表4】

*

第4表 総 合 評 価

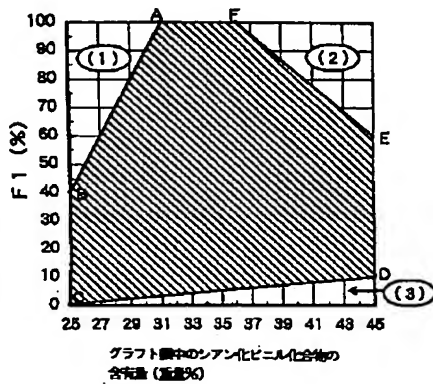
		メッキ性			塗 装 性					総合 評価
		ピール 強度	ヒート サイクル 性	装 装 外 観	鮮映度	密着性	多層 塗り 密着性	耐水性	耐薬 品 性	
実 施 例	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	7	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	8	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	9	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	11	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	12	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比 較 例	1	×	×	○	○	×	×	×	○	×
	2	×	×	○	○	×	×	×	○	×
	3	×	×	×	×	○	○	○	×	×
	4	×	×	○	×	○	○	○	○	×
	5	○	×	○	○	×	×	×	○	×
	6	×	×	×	×	○	○	○	×	×
	7	×	×	×	×	○	○	○	×	×
	8	×	×	×	×	○	○	○	○	×
	9	×	×	×	×	○	×	○	×	×

17

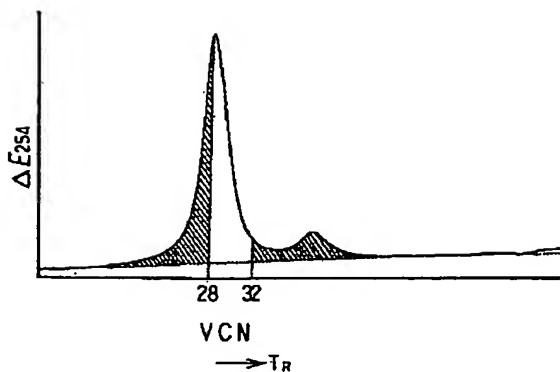
【0060】(注)上記表中において、

- ・ピール強度：○……1.0以上
- ×……1.0未満
- ・ヒートサイクル性：○……膨れ、割れなし
- ×……膨れ、割れあり
- ・塗装外観：○……フローマーク、吸い込みなし
- ×……フローマーク、吸い込みあり
- ・鮮映度：○……50%以上
- ×……50%未満
- ・密着性：○……100/100(剥離なし)
- ×……剥離あり
- ・多層塗り密着性：○……二、三度塗りともに剥離なし
- ×……剥離あり
- ・耐水性：○……100/100(剥離なし)
- ×……剥離あり

【図1】



【図3】



18

- *・耐薬品性：○……塗膜のクラック、ハガレなし
- ×……塗膜のクラック、ハガレあり

【0061】

【発明の効果】本発明により、塗装後の塗膜の外観、鮮映性を低下させることなく、塗膜との密着性、耐水性、耐薬品性、多層塗り密着性、メッキ性、及びヒートサイクル性の全てに優れた樹脂組成物を提供することができた効果は大きい。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】F1成分の割合の範囲をグラフト鎖中のシアニ化ビニル化合物の含有率の範囲の関係を示す図である。

【図2】F2成分の割合の範囲とグラフト鎖中のシアニ化ビニル化合物の含有率の範囲の関係を示す図である。

* 【図3】F1、F2の成分量を算出するために用いた高速液体クロマトグラフィーの説明図である。

【図2】

